



TITLE:

分子性物質の次元性と物性：有機化合物とフラーレン(分子性物質,第46回物性若手夏の学校(2001年度)(その1),講義ノート)

AUTHOR(S):

岩佐, 義宏

CITATION:

岩佐, 義宏. 分子性物質の次元性と物性：有機化合物とフラーレン(分子性物質,第46回物性若手夏の学校(2001年度)(その1),講義ノート). 物性研究 2002, 77(4): 713-722

ISSUE DATE:

2002-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97157>

RIGHT:

分子性物質の次元性と物性：有機化合物とフラーレン

北陸先端大 岩佐義宏

第1章 分子性物質とはなにか

有機物質あるいは分子性物質を用いた電子物性、エレクトロニクス応用の研究が近年盛んに行われている。ごく最近の基礎研究では、フラーレンの超伝導転移温度が52 K に上昇したことや、ある有機導体において超伝導が磁場によって誘起される現象が発見されたことが注目を集めた。一方、有機物質を用いたエレクトロニクスは、Nature や Science などのトップジャーナルをしばしばにぎわしている。さらに言えば、白川らのノーベル化学賞受賞も有機エレクトロニクスの勃興と無縁でないことは衆目の一致するところである。

今でこそ電気を通す有機物は決して珍しい存在ではなくなったが、数十年前全くこのような概念がなかった時代、この研究をスタートさせた人々はまさしく夢と冒険心をもっていただろうと想像される。絶縁体の代表例である有機物質に電気を流そうという一見無謀な試みは、1950 年前後に始まったと考えられる。この時代最も重要な寄与は、意外と身近な日本の化学者（赤松、井口、松永）によってなされていることを、われわれは忘れるべきではない。彼らは 1954 年、ペリレンと呼ばれる分子に臭素をドーピングすることによって初めて有機物質に伝導性を付与することに成功した[1]。この分子はベンゼン環が5つ縮合した平面分子で、言ってみればグラファイトの切れ端である。これを選んだ理由には、伝導性炭素であるグラファイトのことが念頭にあったと予想されるが、実は彼らの実験に後の分子性伝導体の発展を支配する3つの指導原理が詰まっている。すなわち、(1) π 電子の利用、(2) ドーピングあるいは電荷移動、(3) 低次元構造である。とくに、(1) π 電子の利用という概念は、現時点で全く例外のない分子性導体設計の重要な原理である。

有機物質とは、炭素を中心に H, N, S などの分子をもとに形成される無限の物質群である。これが通常電気を伝えることができないと信じられている理由は何であろうか。それを理解するためには、分子軌道概念からスタートする必要がある。原子を集合させた有限サイズの凝集体である分子が、飛び飛びのエネルギー固有状態（分子軌道）を有することは、量子力学を学んだ方々には自明の事柄である。通常の固体が原子軌道を元にしたバンドを形成するのに対し、分子を集合させた分子性固体の場合には、その分子軌道をもとにバンドが形成される。分子性物質の場合、分子間の結合は多くの場合 Van der Waals 的な弱い結合なので、バンド幅が分子軌道のエネルギー間隔よりも小さい。その結果、1つのバンドは1つの分子軌道から形成されると考える近似が許されるようになるのである。一般の有機分子は最高占有軌道(HOMO)が2つの電子で占有されているため、固体になってもバンドは完全に占有された状態にある。これが一般の有機物質が絶縁体である理由である。

この有機物質に伝導性を持たせるにはいわゆるドーピングをする必要がある。このため、電子を受け取りやすい、あるいは電子を出しやすい分子や無機イオンを導入し、いわゆる電荷移動錯体あるいは電荷移動塩を形成する。その結果、HOMO から形成される荷電子帯に正孔が、LUMO (最低非占有軌道) から形成される伝導帯に電子が導入されるわけである。そこで、HOMO や LUMO の分子軌道の性格が重要になってくる。有機物質の結合は大きく分けて σ 結合と π 結合に分類される。これまでに知られている有機伝導体の HOMO と LUMO はすべて比較的弱い結合である π 軌道からなっている。 σ 結合は強い結合であるため深い準位を形成し、弱い π 結合がフェルミレベルをはさむ分子軌道を形成しているためである。言ってみれば σ 結合に構造の形成という役割をもたせ、 π 電子に電子機能性という役割を担わせるというように、有機物質中の 2 種類の電子はその役割をうまく分担しているように見える。

さらにドーピングした電子が分子上を次から次へと伝わってゆけるよう、分子がうまく配列していなければならない。これを実現するために (a) 全分子を共有結合で結んだ高分子を合成する (b) 平面分子を 1 次元的に積層するなど、おもに 1 次元的な構造を導入することが行われた (図 1)。ここから、低次元系特有の多彩な物理が発見され、有機伝導体は低次元系の典型物質として認識されるようになった。しかし、低温まで金属的な物質、さらには超伝導体を得るために、化学者たちは物質の高次元化に積極的に挑戦し、2 次元系、さらにはフラーレンを用いた 3 次元系まで分子性物質で実現できるようになったのである (図 1)。

これらの発展を典型的に示すものとして、分子性超伝導体における臨界温

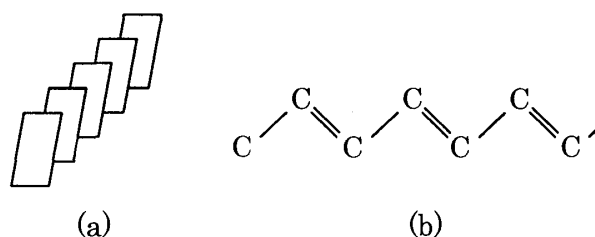


図 1 分子性導体の典型的な模式図。

(a) 低分子 (b) 高分子

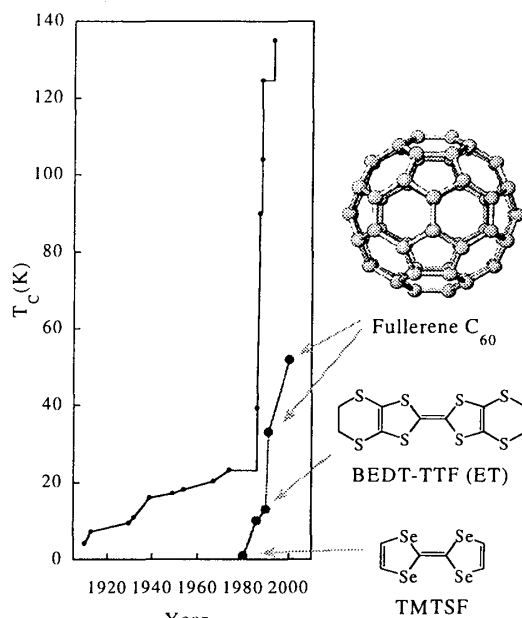


図 2 無機超伝導体と分子性超伝導体の超伝導転移温度の進展と代表的な分子の構造。

度の上昇の歴史を上げてみよう。図 2 は、無機物質と有機物質の超伝導転移温度がそれぞれ、年代によってどのように上昇してきたかを示すグラフである。無機物質では 1986 年の

銅酸化物超伝導体の発見によって 100K を超える超伝導が実現されたが、分子性物質の超伝導転移温度も着実かつかなり急激に上昇していることがわかる。分子性超伝導体がはじめて発見されたのは約 20 年前のことで、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ という化合物であった。この物質は、TMTSF 分子がほぼ 1 次元的に積層した構造をもち、超強酸である PF_6 基がそこから電子を引き抜いたホール伝導体である。Tc は 1 K 近辺で比較的低かったが、この物質からはスピン密度波(SDW)をはじめとする擬 1 次元特有の物理が次から次へと発見され、この 20 年間はさしずめ低次元物理のデパートのような感を呈していた。次の重要な物質は $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ (X は無機アニオン) と称される一連の物質群である。この系の大きな特徴は電子系が擬 1 次元から 2 次元に拡張されたことで、これに伴い超伝導転移温度は 1 桁上昇し最高 13 K まで達した。さらに 3 次元系へのブレークスルーは、全く異なるフラレンという球状分子によって達成された。それとともに Tc は一気に 33 K、最近では電界効果トランジスタ (FET) という新しいドーピング技術によって 52 K まで上昇した。

いうまでもなく、このような超伝導は分子性物質の一側面でしかない。しかしながら、次元性の拡張による Tc の上昇は新物質開発によってもたらされるのであり、ある意味で分子性物質研究の象徴と言える。その物質開発が、Tc の上昇とともに新しい物理的概念を次々と生み出したという事実は注目に値する。以下の章では、次元性の上昇が物性物理に何をもたらしているかを、超伝導とその周辺物質に焦点を当てながらサーベイしてゆこう。

第2章 分子性伝導体の物性 (超伝導を中心として)

物性物理の対象として有機伝導体の研究が盛んになったのは 1970 年代のことであろうと思われる。特に、1973 年の TTF-TCNQ と呼ばれる電荷移動錯体における初の有機金属の発見と 1977 年のポリアセチレンのドーピングによる高伝導性の発見が重要な契機となって、分子性物質は低次元電子系物理の中心的研究対象となった。そこでの主要なキーワードは 1 次元系特有のバリエル不安定性あるいはスピン・バリエル不安定性であった。ドーピングあるいは電荷移動錯体形成の結果、各分子上には余分な電子が存在し、室温では金属的な物質が多数得られるようになった。しかし、1 次元系特有のバリエル転移によって、格子ひずみが自発的に発生し、その結果電子基底状態は電荷密度波と呼ばれる非磁性絶縁体になってしまう。一方、電荷移動錯体を形成してもその電子は伝導できず、分子に局在し、局在スピン系となる場合も多い。この場合もほとんどの場合スピンバリエル転移と呼ばれる結晶格子の 2 量化とともに非磁性絶縁体となること

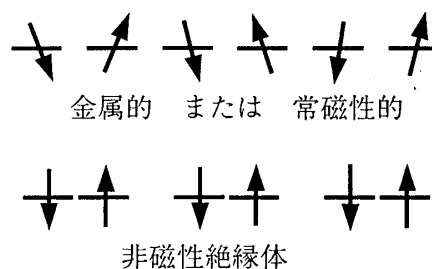


図3 バリエルまたはスピンバリエル転移の模式図 (半充填の場合)

がわかっている。すなわち、有機分子性物質は 1 次元系の場合、金属、磁性体ともに非磁性絶縁相が基底状態になる。

2 次元系への拡張は、パイエルズ転移を完全に押さえ込み、全く新しい世界を開いた。そこでは金属特有のフェルミオロジーと電子相関によるモット転移が主要なテーマとなった。2 次元化によりパイエルズ転移を抑えることによって見えてきたことは、まず、有機の分子性物質のバンド構造が、前章で紹介したように比較的単純であることである。これは磁気抵抗の振動現象(Shubnikov-de Haas 効果)によって直接フェルミ面を観測できるようになってはじめて明らかになったことである。この振動現象を用いて多くの分子性物質のフェルミ面が明らかにされた。また、このように抵抗の de Haas 振動が観測されたことは、低温での電子(正孔)移動度が極めて高くなりうることを示している。

2 次元化によって明らかになった分子性導体のもう一つの特徴は強い電子相関である。次元性の拡張によってパイエルズ転移を押さえ込むと同時に、金属相が安定化され多くの超伝導体が発見されたわけであるが、それとともに 1 次元系で見られた非磁氣的絶縁体ではなく、磁氣的な絶縁体が多く観測されるようになった。このような磁氣的絶縁体は分子上での強い電子間クーロン反発によって、電子が局在したものであり、モット絶縁体とも呼ばれる。この状態では、電荷の自由度は失われているが、スピンの自由度は残っているといわれる。そのスピンは多くの場合、反強磁性に秩序化し、1 次元系のように格子のひずみとともに死んでしまうことはない。この代表的な例は、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ と $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ 塩である。ここで、X は無機アニオンをあらわす。この物質系は多くの超伝導体を与える事で知られて

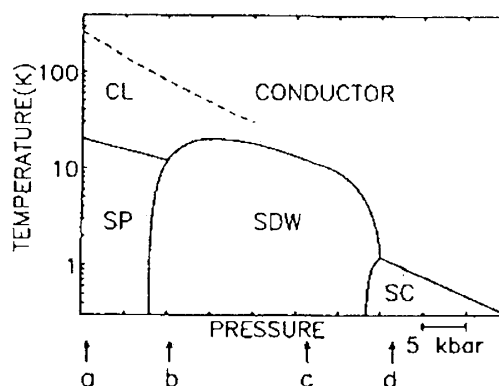


図 4 TMTSF 系における温度-圧力相図 (文献 2)。SC:超伝導、SDW:スピン密度波、SP:スピンパイエルズ相、CL:電荷局在(常磁性絶縁相)

いるが、より興味深いのは超伝導相の近傍に磁性絶縁相が存在することである。図 4 に擬 1 次元構造をもつ $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ に対する様々な実験データを組み合わせて得られた概念的な相図を示す[2]。横軸の圧力は、キャリア密度は変化させず、分子間の電子の飛び移りやすさ(トランスファー積分)のみを変化させる外場である。今の場合、右に行くほど 1 次元カラム間の相互作用が増え、より 2 次元的になっていると考えられる。左のほうでは 1 次元性が強いいため、低温では格子の 2 量体化によって非磁氣的な基底状態となっている。ところがカラム間相互作用を増やしてゆくと金属-絶縁体転移温度が下がり、基底状態はスピン密度波という磁氣的な状態になる。この状態は一種の弱い反強磁性と考えてよい。さらに

次元性を上げてゆくについに電子基底状態は超伝導となっている。一連の基底状態の変遷は $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 系ならではの美しい結果であるが、定性的に同様な傾向は多くの物質で見られる。より2次元性の高い $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ も類似の相図が見られ、しかも超伝導の T_c が絶縁体に隣接するところで最も高いという特徴がある。これらの事実は有機系の超伝導が電子-格子相互作用ではないエキゾチックなメカニズムで発現していると期待させるに十分なものがある。いくつかの実験では、クーパーペアの対称性がs的ではないなど、きわめて興味深い結果が得られている。

2次元から3次元系への発展は平面分子を用いた場合、そう簡単ではない。しかしながら、フラーレンと呼ばれる球状の分子を用いるといとも簡単に3次元性、あるいは等方的な分子性固体が実現され、しかもアルカリ金属のドーピングによって超伝導転移温度は33 Kまで上昇した。この特徴的な分子性固体は、従来の1次元、2次元系とは大きく異なる世界を構成している。たとえば上で紹介した低次元系の有機伝導体は、分子の形状そのものよりも、分子配列の様式が電子物性を大きく支配しているように見える。それに対し、 C_{60} の超伝導およびその周辺に見られる電子状態には、 C_{60} 分子の特徴的な形状そのものが反映されていると考えられるものが数多く存在する。したがって、以下に紹介するフラーレン C_{60} 固体の物性は、3次元分子性固体全体に共通するというよりも、 C_{60} の特異的な側面を浮き彫りにしたものになっていることに、ご注意いただきたい。

C_{60} 分子の特徴はなんと言ってもその美しい形にある。形状はご存知サッカーボール型で、正二十面体対称性 (I_h) と呼ばれるあらゆる分子の中で最も高い対称性を有する。それを反映して分子軌道の縮重度は例外的にきわめて高い。最高占有軌道 (HOMO) は五重に最低非占有軌道 (LUMO) は三重にその上の軌道 (LUMO+1) も三重に縮退している。このように高い縮重度を持つ分子は他に存在しない。さらに特筆すべきことに、丸い分子であるがために立方晶構造をとりやすく、結果として固体中でも分子軌道の縮退は維持される。すなわち、 C_{60} 固体は軌道の自由度を有する唯一の分子性固体となっているのである。この分子軌道に電子を1個1個詰めてゆくと何が起こるであろうか。たとえば、アルカリ金属をドーピングすると、金属はイオン化し電子は C_{60} に収容される。そのとき電子は3重に縮退した LUMO に収容されてゆく。この軌道は t_{1u} の対称性をもっているため、 C_{60} の固体物性はp軌道に電子をつめて行く問題であると言い換えることもできよう。

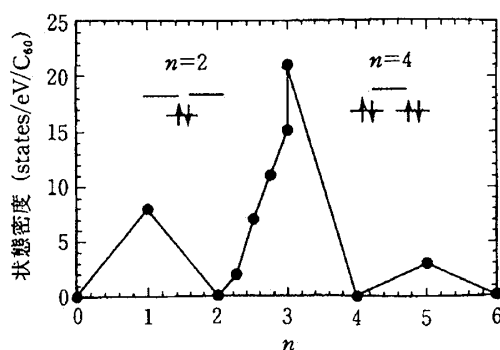


図5 アルカリ金属 C_{60} 化合物における C_{60} あたりの電子数と状態密度の関係。挿入図は $n=2$ と4状態で予想される Jahn-Teller 効果を受けた分子軌道の状態。

まず注目すべき特徴は、アルカリ金属 A をドープして現れる超伝導は A_3C_{60} の組成、かつ、面心立方構造(fcc)に限られることである。電子が収容される LUMO は 3 重に縮退しているので、単純なバンド描像に従えば、 C_{60} あたりの電子数 n が 0 個と 6 個のときを除くとすべて金属的に振舞うことが予想される。従って超伝導も広い範囲で観測されることが期待されるが、実際には $n=3$ のみ超伝導が見られる。さらに、 $n=1-6$ の間で電子数を変化させたときの電子状態の変化についてまとめてみよう。図 5 に状態密度と C_{60} 分子 1 個あたりの電子数の関係を示す³⁾。この状態密度は、低温のスピン磁化率のうち温度に依存しない成分をパウリ常磁性と仮定して求めたものである。状態密度は電子数の偶奇に対して振動し、電子数が奇数のときはパウリ常磁性を示す金属、偶数のときは状態密度が消失し非磁気的な絶縁体になっているように見える。この偶奇効果実験に対する説明は Jahn-Teller 効果である。電子数が偶数のとき図 5 の挿入図のように軌道が分裂して非磁性絶縁体になってしまうと考えられる。超伝導相 $n=3$ は $n=2$ と 4 の絶縁相にはさまれているため電子数をわずかに $n=3$ からずらしただけでも T_c は急激に低下する事がわかっている。このように、 $n=3$ の超伝導はその条件が破られたとき、電子格子相互作用に引きずられて壊されてしまうと考えられる。

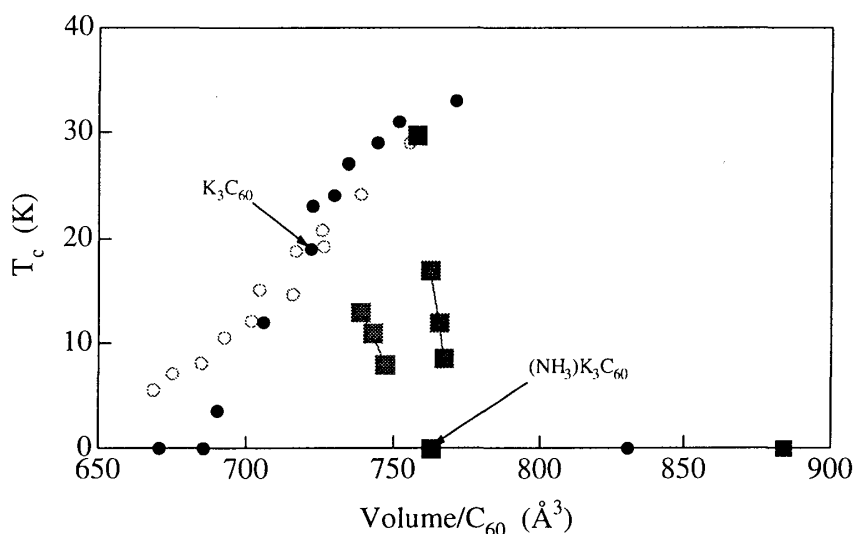


図 6 $n=3$ の状態に対して、超伝導転移温度と C_{60} 分子あたりの体積の関係。後者は分子間距離と関係している。

今度は、電子数を $n=3$ に保った場合、超伝導転移温度が分子間距離に対してどのように変化するかを見てみよう。図 6 は超伝導転移温度と分子あたりの体積 V (分子間距離に対応する) の関係をまとめたものである。超伝導転移温度は分子間距離とともに上昇してゆく。分子間距離を離して、電子が飛び移りにくくすると超伝導転移温度が上がるという事実は一見矛盾しているようだが、これが状態密度の上昇とともに T_c が上がるという BCS 理論の本質を表す結果である。また、さらに V が大きい領域では、この BCS の関係

式は破綻し、超伝導はしめすが T_c はそれほど高くない物質や、超伝導が全く失われた物質も得られるようになる。ここで特に注意を喚起したいのは、超伝導が発現している物質の結晶構造は例外なく f c c (面心立方晶) であることである。

それでは、 $n=3$ のまま、構造をわずかにひずませたときに超伝導がどう変化するのであろうか。結果を言えば、構造がひずんで非立方晶になったものは例外なく超伝導が消失する。図6で超伝導が消失した物質はすべて非立方晶である。たとえば、 K_3C_{60} なる立方晶超伝導体に中性アンモニア分子を導入した $NH_3K_3C_{60}$ は基本的な分子配列はほとんど K_3C_{60} と同じであるが、アンモニア分子の挿入によって若干格子がひずんで晶系は斜方晶となる。この物質は超伝導が消失するとともに反強磁性絶縁体になることが知られている。

以上をまとめると、アルカリ・フラーレン超伝導体の位置付けが非常に微妙であることがわかる。超伝導は化学組成で A_3C_{60} 、分子価数としては $n=3$ 価、結晶構造は f c c で発現するが、これはきわめて不安定である。価数をずらしても、結晶構造をひずませても絶縁体に転換するが、面白いのは前者では非磁性の絶縁体に、後者では磁氣的絶縁体に変化するのである。この結果から、以下のシナリオを想定することができる。フラーレンには電子格子相互作用、電子間相互作用ともに非常に強く、それらはともに絶縁体へ転移する不安定性を内在している。 $n=3$ かつ f c c 構造においてのみ、それらがうまくバランスされ高い T_c の超伝導が実現する。実現した超伝導は一見単純な BCS 超伝導に見える。ひとたび、相互作用のバランスが崩れると 2 種類の性質の全く異なる絶縁体に転げ落ちてしまうのである。相互作用のバランスという概念はきわめて抽象的であるが、高田らの理論によると以下のように考えられる。すなわち、 C_{60} においてもっとも主要なパラメータは電子格子相互作用であるが、これだけが強いと $n=3$ の状態は通常の金属状態を保つことができず、 $n=2$ と $n=4$ の状態に電荷分離し同時に非磁性絶縁体となる。ところが、現実の C_{60} では分子内のクーロン相互作用もかなり大きいため、2 価-4 価状態はエネルギー的に不安定となる。そのため、3 価すなわち金属状態が保たれ、高い超伝導転移温度が現れるというシナリオである。

本章をまとめると以下ようになる。

- (1) 低次元の有機超伝導体では、電子相関との強い関連性が見られ、超伝導の性質も非 BCS である可能性がある。
- (2) C_{60} 超伝導は、BCS 的であると考えられる。強い電子格子相互作用と電子間相互作用のバランスによって金属状態が保たれ、結果として高温超伝導が実現する。

現時点では、分子性物質の超伝導が同一の機構で発現しているという証拠はない。むしろ、かなり別物である可能性が高いようである。現時点では BCS 的なフラーレンが最も高い T_c を与えているが、(1) の有機物にも十分な可能性があると考えられる。フラーレン C_{60} の超伝導についていえば、 T_c がかなり高くなっているのは、ある意味で C_{60} の分子構造と結晶構造が BCS 機構を最大限に利用しているためであると考えられる。逆にこの事例は、BCS 機構を最適化する分子が存在しうること示しており、BCS 機構でも新たな分子の探索に

よってより高い T_c を実現させる可能性を十分に感じさせる。 T_c の上昇のグラフ (図 2) を見るとそれは決して遠い将来ではないと思われる。

第3章 分子性物質のエレクトロニクス

これまでは、分子性物質の物性について、超伝導を縦糸にまとめてきた。一方、分子性物質にとって最近特に忘れてはならない潮流は、これらの光・電子機能材料への応用である。電界発光 (EL) を用いた表示デバイスはすでに実用化の段階に達している一方、エレクトロニクスへ向けたデバイス・集積回路のデモンストレーションも極めて盛んである。しかも、この応用志向が、以下に述べるように分子性物質の基礎物性研究にきわめて重要なフィードバックをもたらしている事実はきわめて重要である。以下ではこの周辺の事情について、本章で紹介したい。

一口に分子性物質のエレクトロニクス应用といっても、大きな流れは2つある。一つは分子性物質の集合体をデバイスに应用することを意図しており、もう一方は、分子一つ一つをデバイスとするいわゆる単分子エレクトロニクスである。両者はデバイスのスケールに大きな差があり、前者のデバイスサイズは最低でも 1 ミクロン程度、後者はナノサイズである。後者は、シリコンを主要な対象とした無機半導体によるエレクトロニクスの限界を打ち破るべく、デバイスサイズを一気にナノスケールまで縮めようという野心的

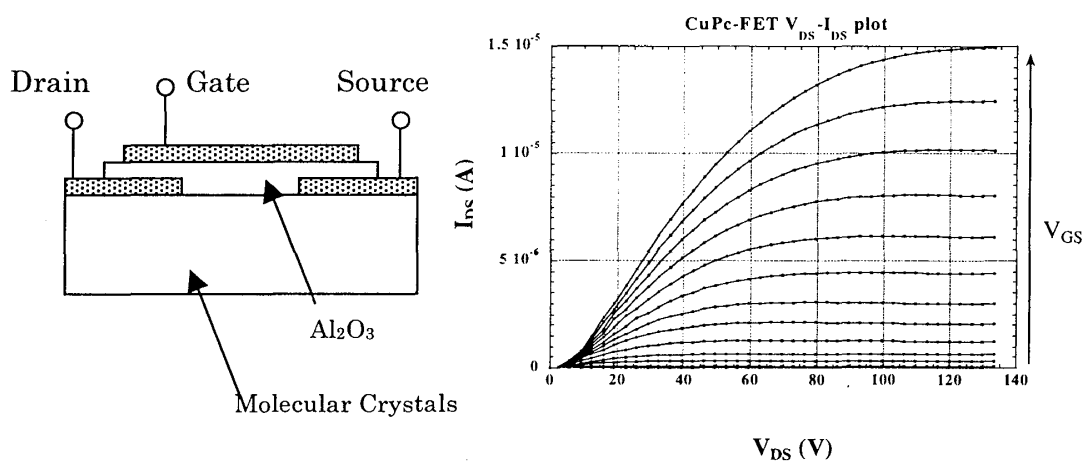


図7 FET 構造の模式図 (左) と銅フタロシアニンの FET 特性。

な試みで、現在巨額の研究費が投入されているナノテクノロジー研究の目標の一つでもある。一方後者は、安価、フレキシブルなど、シリコンでは困難で有機物質ならではの特徴を生かしたエレクトロニクスである。有機半導体の移動度がアモルファスシリコンの値と同程度になってきているため、高移動度が要求されないデバイス用には十分実用になる可能性がある。とくに、プリンターに使用されているインクジェット技術によって有機デバイス回路をフレキシブルなポリマー基板に書き込む手法が確立されたため[3]、集積回

路の作製も行われるようになってきている。この分子性物質をベースにしたエレクトロニクスでは外部から印加する電場によって駆動されるデバイス (FET) が基本になっている。この FET 技術が、分子性物質の基礎物性研究に重要なフィードバックをおこしている話題を、以下に紹介する。

図7に FET の基本構造と銅フタロシアニンという有機物質を用いて得られた代表的なデバイス特性を示す。FET の基本構造は、酸化絶縁膜を有機半導体とゲート電極ではさんだコンデンサー構造である。このコンデンサー構造に電界をかけることによって、有機半導体の酸化膜との界面に電荷を蓄積することができる。この電荷によって、有機半導体の界面はドーピングされたのと等価な状態になるため、結果として界面に作りつけたソース、ドレイン電極間 (チャンネルと呼ぶ) の伝導性がゲート電圧によって制御できるようになるという仕組みである。実際、図7ではゲート電圧によって SD 電流が大きく増加していることが見てとれ、正孔が界面に蓄積され、それが $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vsec}$ 程度の移動度をもつことがわかる。この FET デバイスが、有機エレクトロニクスの構成単位となるのである。

最近ベル研究所の Batlogg のグループは、このデバイス構造を、分子性物質の単結晶上に作製して特性を上げるとともに、このデバイスを基礎物性研究に用いるという新しい可能性に挑戦し、驚くべき結果を次々と発表した。まず、有機単結晶の移動度が温度の低下とともに上昇し、低温では $10^5\text{cm}^2/\text{Vsec}$ を超え、半導体と遜色ない特性を示すようになる。実際、高移動度でしか観測されない量子ホール効果、分数量子ホール効果が、ペンタセンやテトラセンなどの有機結晶において観測された。さらに驚くべきことに、さらにゲート電圧を上げてキャリア数を分子あたり 1 個程度まで蓄積

すると低温で超伝導が発現することが明らかになった。彼らによると、単純な芳香族分子 (ペンタセン、テトラセン、アントラセンなど)、フラーレン (C_{60})、さらに高分子 (ポリチオフェン) など、ほとんどすべての形態の分子性半導体が、FET 構造の下で金属化しかつ超伝導を示すのである。この中で最も驚くべき結果はフラーレン C_{60} への正孔ドーピングである。化学的には C_{60} へのドーピングは電子のみ可能とされてきたが、FET 構造の下では正孔ドーピングも可能であることが明らかになった。同時に、正孔ドーピング時の T_c は、52K という従来の記録を大幅に上回る値になることも明らかになった (文献4、図8)。さらに彼らはこの FET 技術を応用して、有機材料で最初のレーザー発信も実現している。

分子性物質をエレクトロニクスに応用しようという動機から、基礎物性的に極めて興味深い現象をもたらした FET という技術はどういう意味を持っていたのだろうか？ 言

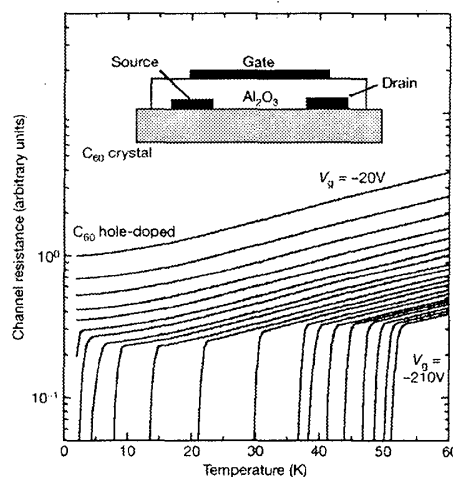


図8 C_{60} 単結晶 FET を用い、ホールドーピングによって得られる超伝導転移。(文献4より)

うまでもなく、FET の基本原理は外部電場による電子数制御であって、ゲート電圧によってチャンネル内のキャリア数を広い範囲で連続的に制御するものである。キャリア数の制御が伝導性制御に重要な役割を果たすことは言うまでもないが、実は分子性物質においては、キャリア数の連続的制御はほとんど不可能とされてきた技術なのである。たとえば、有機超伝導体の化学式が $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ や $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ のように、有機分子と無機イオンの 2 : 1 塩であり、その組成は固定されていたことを思いおこすと、これらの場合キャリア数は分子あたり 0.5 個と固定されていることがわかる。フラーレンの場合、 A_xC_{60} なる組成で、 x を広い範囲で変化することができるが、連続的に変化させることは必ずしも容易ではない。一方、無機物質の場合は固溶系を用いて連続的なキャリア数制御はある程度行われており、それがもっとも強力に発揮された例が銅酸化物高温超伝導体である。したがって、分子性物質における FET とは、合成化学的な手法では得られない新しい物質相をデバイス構造の中に作りつける新しい化学であるという考え方をすることができる。言い換えると FET 技術は、分子性物質における連続キャリアドーピングという舞台装置を用意したものであり、これを用いた新しい物理現象の探索がますます盛んになると期待される。

第 4 章 まとめ

分子性物質に電子・光機能を付与してみようという試みは、合成化学・物理化学と物性物理が手を取り合って成長し、その象徴として非酸化物系では最高の超伝導転移温度を達成するにいたった。その周りには、低次元、電子格子相互作用、電子相関などに起因する豊富な物理が存在するが、これについては詳細に述べることはできなかった。最近ではエレクトロニクス分野での急展開が起これると同時に、そこからのフィードバックがさらに基礎研究を加速するという新しい研究ステージが始まりつつある。化学・物理・エレクトロニクスという 3 つの分野のスパイラルによって、この分野の研究がより発展することを期待したい。

参考文献

- [1] H. Akamatsu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature* 173, 168 (1954).
- [2] D. Jerome, *Science* 252, 1059 (1991).
- [3] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, *Science* 290, 2123 (2000).
- [4] J. H. Schon, Ch. Kloc, and B. Batlogg, *Nature* 408, 459 (2000)